Untersuchungen

über die

Oxyazo- und Amidoazoverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

YNGVE ROSELL

aus **Gothenburg** (Schweden).

Uster-Zürich.

Druck von A. Diggelmann.

1890.

Untersuchungen

über die

Oxyazo- und Amidoazo-verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

YNGVE ROSELL

aus **Gothenburg** (Schweden).

Uster-Zürich.

Druck von A. Diggelmann.

1890.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0108

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn

Prof. Dr. Heinrich Goldschmidt

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet

vom VERFASSER.

Vorliegende Arbeit wurde vom April 1889 bis zum Januar 1890 im analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums ausgeführt. Es möge mir an dieser Stelle erlaubt sein, meinem hochverehrten Lehrer, **Herrn Prof. Dr. H. Goldschmidt**, meinen wärmsten, bleibenden Dank für den liebenswürdigen Beistand auszusprechen, den er mir im Verlaufe der Arbeit in so reichem Masse zu Theil werden liess.

I. Oxyazoverbindungen.

Bis vor wenigen Jahren schien es unzweifelhaft, dass die Oxyazakörper als hydroxylirte Azokörper aufzufassen seien. Die Bildung derselben aus Diazoverbindungen und Phenolen[1]), sowie durch Verschmelzen der Sulfosäuren der Azokörper mit Kali[2]) schien hiefür beweisend zu sein. Auch das chemische Verhalten sprach für diese Auffassung. Die meisten Oxyazoverbindungen zeigen die für die Phenole charakterische Löslichkeit in Alkalien, bei der Reduction geben sie Amidophenole, kurz die Existenz einer Hydroxylgruppe im Molekül der Oxyazoverbindungen schien unzweifelhaft festgestellt.

Die ersten Beobachtungen, die gegen diese Auffassung sprachen, fallen in das Jahr 1884. *Kimich*[3]) hatte schon vor längerer Zeit gezeigt, dass Nitrosophenol beim Erwärmen mit Anilinacetat in Oxyazobenzol übergeht. Diese Reaction formulirte er folgendermassen:

$$C_6H_4\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow NO\end{matrix} + H_2N \cdot C_6H_5 = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow N=N-C_6H_5\end{matrix}$$

[1]) *Kekulé* und *Hidegh*, Ber. III, 234.

[2]) *Griess*, Ann. 154, 211.

[3]) Ber. VIII, 1027.

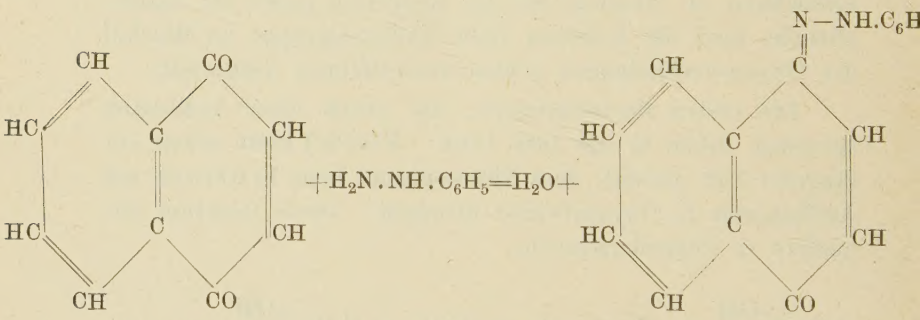
Nun fand aber zu Anfang des Jahres 1884 *H. Goldschmidt*[1]), dass das Nitrosophenol wahrscheinlich nicht die bisher angenommene Formel $C_6H_4\begin{matrix}OH\\NO\end{matrix}$ besitze, sondern als Chinonoxim $C_6H_4\begin{matrix}O\\N.OH\end{matrix}$ zu betrachten sei. Dann schien es aber auch nothwendig, die Formel des Oxyazobenzols entsprechend abzuändern. Die Bildung dieses Körpers aus dem Chinonoxim sollte dann nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4\begin{matrix}O\\N.OH\end{matrix} + HHN.C_6H_5 = H_2O + C_6H_4\begin{matrix}O\\N-NH.C_6H_5\end{matrix}$$

Demnach wär also das Oxyazobenzol ein Chinonderivat.

Zu Ende desselben Jahres veröffentlichte *Zincke* und *Bindewald*[2]) eine Arbeit über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf α- und β-Naphtol. Sie waren hiebei zu folgendem merkwürdigen Resultate gelangt:

Aus α-Naphtochinon und Phenylhydrazin entstand ein Körper, der nach seiner Bildungsweise das α-Naphtochinonphenylhydrazin sein sollte:

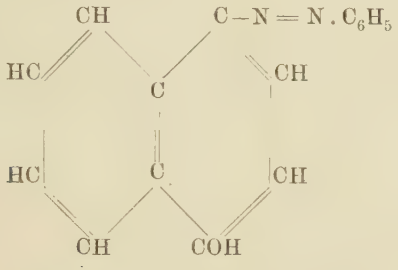


Dieses Hydrazon erwies sich aber als identisch mit dem α-Naphtolazobenzol, das durch Einwirkung von Diazo-

[1]) Ber. XVII, 213.

[2]) Ber. XVII, 3026.

benzolsalzen auf α-Naphtol gewonnen worden war, nach welcher Bildungsweise ihm die Formel

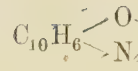


zugeschrieben wurde. Es war demnach fraglich geworden, welche der beiden Formeln dem Körper wirklich zukam. Eine Entscheidung hatten die Versuche von *Zincke* und *Bindewald* nicht gebracht, aber neben die bis dahin gebrauchte Phenolformel der Oxyazokörper war die Chinonformel als gleichberechtigt gestellt worden.

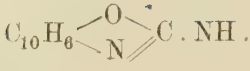
Eine Reaction, die für die Chinonformel der Oxyazokörper spricht, erwähnt *H. v. Pechmann*[1]). Bekanntlich reagiren die meisten Oxime in der Weise mit Phenylhydrazin, dass die Oximidogruppe durch den Rest $= N . NH . C_6H_5$ verdrängt wird[2]). Nach *v. Pechmann* reagirt das Nitrosophenol in gleicher Weise mit Phenylhydrazin, indem es in Oxyazobenzol übergeht. Nach Privatmittheilungen des Herrn Prof. *Goldschmidt* reagiren auch Thymochinonoxim, α-Naphtochinonoxim und β-Naphtochinon-β-oxim in gleicher Weise. Das β-Naphtochinon-α-oxim (Nitroso-β-Naphtol) zeigt diese Reaction aber nicht.

P. Jacobson[3]) hat die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Orthooxyazokörper untersucht. Hiebei kam er zu dem Resultate, dass alle solche Körper bei dieser Reaction zwei Anhydroverbindungen von Orthoamidophenolen liefern. Aus dem β-Naphtolazobenzol z. B. erhielt er folgende zwei Körper:

[1]) Ber. XX. 2543.
[2]) *Just*, Ber. XIX. 1205.
[3]) Ber. XXI. 414. Ber. XXII. 3232.

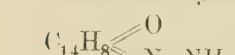


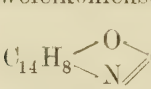
Thiocarbamidonaphtol



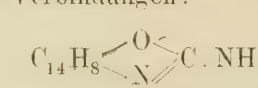
Corbanilamidonaphtol.

Analoge Verbindungen erhielt er aus andern Orthooxyazokörpern. Dieser Reactionsverlauf spricht eher für die Phenolformel, als für die Chinonformel, doch legt *Jacobson* seinen Versuchen keine entscheidende Bedeutung in dieser Hinsicht bei, weil die Temperatur, bei der diese Umsetzungen verlaufen, meist eine sehr hohe ist.

Von Interesse ist es aber, dass genau dieselbe Reaction, die diese Orthooxyazokörper zeigen, auch bei Hydrazonen beobachtet worden ist, welche aus Orthochinonen und Phenylhydrazinen dargestellt worden sind. So gibt z. B. das Phenanthrenchinonhydrazon, dem nach seiner Bildungsweise die Formel  zukommen sollte, beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff die beiden Verbindungen:



Thiocarbamidophenanthrol



Carbanilamidophenanthrol.

Daraus folgt deutlich, dass die Hydrazone von Orthochinonen und die Orthooxyazokörper analoge Constitution besitzen. Ob sie aber Hydrazone oder Oxyazokörper sind, lässt sich aus diesen Versuchen allein nicht entscheiden.

Aus allen diesen Thatsachen geht hervor, dass die Oxyazokörper im Sinne zweier verschiedener Formeln reagiren können. Sie sind demnach den tautomeren Verbindungen zuzuschreiben.

Herr Prof. *H. Goldschmidt* hat mich veranlasst, die Constitutionsbestimmung der Oxyazokörper nach den von ihm entwickelten Prinzipien[1]) vorzunehmen. Es handelte sich also darum, Reactionen anzuwenden, bei denen die Anwesenheit von Wasser, Alkohol, Essigsäureanhydrid und vor allem von

[1]) Ber. XXIII, 253.

Elektrolyten, wie Basen, Säuren und Salzen, nach Möglichkeit vermieden ist. Ich habe zunächst das Oxyazobenzol in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen, ferner das Benzoldisabenzol, $(C_6H_5N_2)_2 . C_6H_3 . OH$, sodann einige Orthooxyazokörper und im Anschluss an diese das Benzolazoaceton.

Oxyazobenzol und Phenylcyanat.

Dem Oxyazobenzol ist, je nachdem ob es ein hydroxylirtes Azobenzol oder ein Chinonphenylhydrazon ist, eine der beiden Formeln zuzuschreiben:

$$\underset{\text{I}}{C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . OH} \qquad \underset{\text{II}}{C_6H_5 . NH - N . C_6H_4O}$$

Eine Einwirkung von Phenylcyanat war in beiden Fällen möglich. Unter Annahme von Formel I sollte die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . OH + CONC_6H_5 = C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . O . CO . NH . C_6H_5$$

Das Einwirkungsprodukt war demnach ein Phenylcarbaminsäureester des Oxyazobenzols.

Unter Annahme der Formel II war folgender Reactionsverlauf vorauszusehen:

$$C_6H_5 . NH - N . C_6H_4O + CONC_6H_5 = C_6H_5 . \underset{\substack{| \\ CO \\ | \\ NH \\ | \\ C_6H_5}}{N} - N = C_6H_4O$$

Ein solches Produkt könnte man als ein Chinoimidodiphenylharnstoff bezeichnen.

Die Einwirkung des Phenylcyanates habe ich in der Weise vorgenommen, dass ich ein Molekül dieses Körpers auf ein Molekül Oxyazobenzol unter Zusatz von etwas Benzol reagiren liess. Bei niedriger Temperatur trat keine Reaction ein. Wenn aber mehrere Stunden auf 170° erhitzt wurde, so vereinigten sich die beiden Körper glatt. Das Reactionsproduct wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. So wurde es in orangegelben, kleinen Nadeln, welche sich in Benzol, Alkohol und Aether leicht lösten und grosse Aehnlichkeit mit dem Oxyazobenzol besassen, erhalten. Der Schmelzpunkt war nahezu derjenige des Oxyazobenzols, nämlich 149°. Von dieser Verbindung unterschied sich aber der neue Körper sehr wesentlich durch seine Unlöslichkeit in Alkalien, sowie das total verschiedene Verhalten bei der Reduction mit Zink-Staub, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Die Analysen bestätigten, dass sich gleiche Moleküle Oxyazobenzol und Phenylcyanat zu einem Additionsproduct vereinigt hatten.

I 0,1640 gr. gaben 0,4326 gr. Kohlensäure und 0,0702 gr. Wasser.

II 0,1798 gr. gaben 0,4710 gr. Kohlensäure und 0,0840 gr. Wasser,

III 0,1204 gr. gaben 14,9 cc feuchten Stickstoff bei 20° und 720 mm Druck.

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	für $C_{19}H_{15}N_3O_2$
C	71,94	71,44	—	71,90 Proc.
H	4,75	5,22	—	4,73 „
N	—	—	13,26	13,28 „

Die neue Verbindung, welche ich als **Carbanilidooxyazobenzol** bezeichne, spaltet sehr leicht Oxyazobenzol ab; wird sie mit alkoholischem Kali ganz gelinde erwärmt, so zerfällt sie in Anilin, Oxyazobenzol und Kohlensäure nach folgender Gleichung:

$$C_{19}H_{15}N_3O_2 + H_2O = C_6H_5 . NH_2 + C_6H_5 . N=N . C_6H_4OH + CO_2.$$

Oxyazobenzol und α-Naphtylcyanat.

Um die Allgemeinheit der Reaction zwischen Oxyazobenzol und Isocyanaten zu beweisen, unterwarf ich dasselbe der Einwirkung von α-Naphtylisocyanat, $C_{10}H_7NCO$. Letzteres hatte ich mir nach der Vorschrift von *Hofmann*[1]) aus α-Naphtylamin in der Weise bereitet, dass ich dasselbe mittelst Chlorkohlensäureester in α-Naphtylcarbaminsäureaethylester verwandelte. Durch Destillation dieses Esters mit Phosphorpentoxyd wurde das α-Naphtylcyanat aus letzterm gewonnen.

Gleiche Moleküle aus Oxyazobenzol und Naphtylcyanat wurden unter Zusatz von etwas Benzol mehrere Stunden auf 170° erhitzt. Das Reactionsproduct glich in seinem Aussehen völlig dem vorher beschriebenen; auch der Schmelzpunkt von 149° war derselbe.

Die Analyse ergab, dass sich gleiche Moleküle α-Naphtylcyanat und Oxyazobenzol zu der Verbindung $C_{23}H_{17}N_3O_2$ vereinigt hatten.

0,101 gr. gaben 11,3 cc feuchten Stickstoff bei 20° und 720 mm Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{17}N_3O_2$
N=12,13	N=11,44.

Dicarbanilidohydrazobenzol.

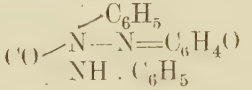
Das Carbanilidooxyazobenzol kann, je nachdem welche von den beiden möglichen Formeln für das Oxyazobenzol die richtige ist, wie oben auseinandergesetzt, ein Phenylcarbaminsäure-

---

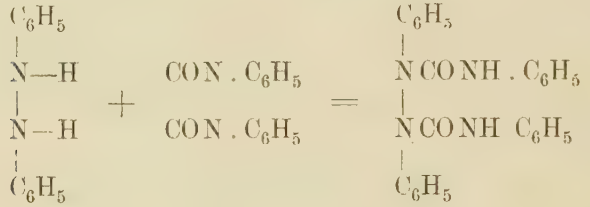
[1]) Ber. III. 657.

ester oder eine Art Harnstoff sein. Für die Formel $C_6H_5.N{=}N.C_6H_4O.CO.NH.C_6H_5$ spricht die leichte Zersetzbarkeit des Körpers durch Alkalien. Phenylcarbaminsäureester werden durch letztere sehr leicht unter Abspaltung von Anilin und Kohlensäure zerlegt. Harnstoffe hingegen enthalten die Gruppe $CO.NH{-}C_6H_5$ viel fester gebunden.

Nun handelte es sich darum, ob dieser Complex auch in Harnstoffen, welche eine der hypothetischen Verbindung.



ähnliche Constitution besitzen, fest gebunden oder leicht abspaltbar ist. Ein ähnlicher Harnstoff könnte sich bei der Einwirkung von Phenylcyanat auf Hydrazobenzol bilden:



In beiden Verbindungen ist der Complex $CO{<}\begin{matrix}N\\ NC_6H_5\\ NH.C_6H_5\end{matrix}$ enthalten.

Um das Verhalten eines solchen Harnstoffes gegen Alkalien zu prüfen, bereitete ich mir das Dicarbanilidohydrazobenzol durch Erhitzen von einem Molekül Hydrazobenzol mit zwei Molekülen Phenylcyanat und etwas Benzol auf 150°. Das Reactionsproduct war eine graublaue, amorphe Masse, die durch Auskochen mit viel Benzol etwas heller wurde. In allen Lösungsmitteln erwies sie sich als unlöslich. Der Schmelzpunkt lag bei 218—220°. Die Analysen, die mit dem durch Auskochen möglichst gereinigten Körper ausgeführt wurden, stimmten auf das erwartete **Dicarbanilidohydrazobenzol.**

I 0,2023 gr. gaben 0,55 gr. Kohlensäure und 0,1003 gr. Wasser,

II 0,1328 gr. gaben 17,1 cc feuchten Stickstoff bei 23° 719 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{26}H_{22}N_4O_2$
C	74,09	—	73,93 Proc.
H	5,58	—	5,21 „
N	—	13,54	13,27 „

Es zeigte sich nun, dass das Dicarbanilidohydrazobenzol sehr schwer Anilin abspaltet; durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es nahezu gar nicht verändert, ebenso auch nicht durch Kochen mit starker Salzsäure. Als der Körper mit conc. Salzsäure im Rohr auf 150° erhitzt wurde, war ebenfalls keine Spaltung wahrzunehmen. Erst bei längerm Erhitzen auf 200° trat Zerfall ein; neben Kohlensäure fanden sich im Rohr salzsaures Anilin und salzsaures Benzidin vor. Der Zerfall war nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ NCONHC_6H_5 \\ | \\ NCONHC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O + 4HCl = \begin{matrix} C_6H_4NH_2,HCl \\ \\ C_6H_4NH_2,HCl \end{matrix} + 2C_6H_5NH_2,HCl + 2CO_2$$

Aus dem Verhalten des Dicarbanilidohydroazobenzols lässt sich der Schluss ziehen, dass auch ein Chinonimididodiphenylharnstoff $C_6H_5 . NH . CO . N{<}\begin{matrix} C_6H_5 \\ N{=}C_6H_4O \end{matrix}$ gegen Alkalien beständig sein müsste. Da nun das Carbanilidooxyazobenzol so leicht von Alkalien gespalten wird, so ist anzunehmen, dass es nicht jene Constitutionsformel besitzt, sondern viel mehr ein Phenylcarbaminsäureester ist. Dann muss aber das Oxyazobenzol selbst hydroxylirtes Azobenzol sein.

Reduction des Carbanilidooxyazobenzols.

Carbanilidooxyhydrazobenzol.

Ich untersuchte zunächst das Verhalten des Carbanilidooxyazobenzols gegen Reductionsmittel in der Weise, dass ich Zinnchlorür und Salzsäure hierauf einwirken liess. Hierbei trat aber nicht nur Reduction, sondern ein vollständiger Zerfall des Moleküls ein; in der Lösung fanden sich Anilin und Paraamidophenol vor:

$$C_{19}H_{15}N_3O_2 + 4H + H_2O = 2\,C_6H_5NH_2 + C_6H_4\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} + CO_2$$

Ganz anders verlief die Reduction, als ich in die schwach erwärmte, alkoholische, mit Eisessig angesäuerte Lösung Zinkstaub in kleinen Portionen eintrug. Die Lösung entfärbte sich sehr rasch; beim Eingiessen in Wasser schied sich ein weisser, krystallinischer Körper ab; derselbe wurde aus Benzol umkrystallisirt und so in farblosen, lancettförmigen Nadeln, welche bei 155° unter Rothfärbung schmelzen, gewonnen. In den meisten Lösungsmitteln war der neue Körper leicht löslich. Der Analyse zufolge war er aus dem Carbanilidooxyazobenzol durch Aufnahme von 2H entstanden; seine empirische Formel ist demnach $C_{19}H_{17}N_3O_2$. Er ist als **Carbanilidooxyhydrazobenzol** zu bezeichnen.

I 0,1603 gr. gaben 0,422 gr. Kohlensäure und 0,079 gr. Wasser.

II 0,188 gr. gaben 0,4939 gr. Kohlensäure und 0,0904 gr. Wasser.

III 0,1462 gr. gaben 17,3 cc feuchten Stickstoff bei 20° und 723 mm Druck.

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{19}H_{17}N_3O_2$
C	71,73	71,65	—	71,47
H	5,48	5,34	—	5,33
N	—	—	12,86	13,17

Diese Hydrazoverbindung ist sehr leicht oxydirbar. Wird die alkoholische Lösung an der Luft gekocht, so färbt sie sich gelb, indem Carbanilidooxyazobenzol regenerirt wird. Auch durch Liegen des trockenen Präparates an der Luft färbt es sich oberflächlich gelb, wie das Hydrazobenzol.

Ich versuchte den Körper durch alkoholisches Kali zu spalten, um zu dem Oxyhydrazobenzol $C_6H_5 . NH . NH . C_6H_4 . OH$ zu gelangen. Diese Verbindung will zwar *Griess*[1]) bei der Reduction von Oxyazobenzol mittelst Schwefelammonium erhalten haben; doch hatte er die weisse Base, die er in den Händen hatte, nicht analysirt. Ich habe den Reductionsversuch nachgemacht. Eine Verbindung, die als Oxyhydrazobenzol anzusprechen gewesen wäre, habe ich dabei nicht erhalten. Indessen führte die Spaltung des Carbanilidokörpers auch nicht zu dem gewünschten Produkte. Als die Substanz mit alkoholischem Kali erwärmt wurde, löste sie sich mit dunkler Farbe auf. Durch Extraction der mit Wasser verdünnten Lösung mit Aether wurde ihr reichlich Anilin entzogen. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit fiel ein dunkler Niederschlag aus, der sich als etwas verunreinigtes Oxyazobenzol erwies. Es scheint daher, dass das Oxyhydrazobenzol unter den von mir angewandten Versuchsbedingungen nicht existenzfähig ist. So bald es aus der Carbanilidoverbindung in Freiheit gesetzt wird, geht es unter Abspaltung zweier Wasserstoffatome in Oxyazobenzol über; der Wasserstoff reducirt einen Theil des Oxyazobenzols, was die Entstehung der Nebenproducte erklärt.

Im Anschluss an diese Versuche habe ich auch das Einwir-

[1]) Ann. 154, 21.

kungsproduct von α-Naphtylcyanat und Oxyazobenzol der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure unterworfen. Das Einwirkungsproduct, dem jedenfalls die Formel $C_{23}H_{19}N_3O_2$ zukommt, wurde, aus Benzol umkrystallisirt, in weissen Nadeln erhalten, welche denselben Schmelzpunkt wie das analoge Carbanilidooxyhydrazobenzol, nämlich 155°, besassen. Es ist auffällig, dass die entsprechenden Derivate mit Naphtylcyanat und Phenylcyanat gleiche Schmelzpunkte haben. Uebrigens unterscheidet sich die Verbindung $C_{23}H_{19}N_3O_2$ von dem Carbanilidooxyhydrazobenzol durch die ungleich geringere Löslichkeit in Aether. Die Formel $C_{23}H_{19}N_3O_2$ wurde durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt.

0,09 gr. gaben 10,1 cc feuchten Stickstoff bei 21° und 717 mm Druck.

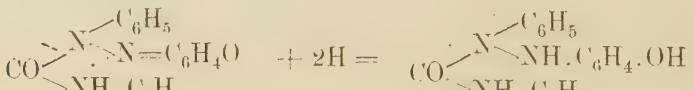
Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{16}N_3O_2$
N 12,03	11,38

Die Constitutionsformel des Carbanilidooxyhydrazobenzols ist davon bedingt, wie das Carbanilidooxyazobenzol constituirt ist; ist letzteres ein Phenylcarbaminsäureester, so gehört auch die Hydrazoverbindung in dieselbe Körperklasse. Seine Entstehung und Constitution wird dann durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_6H_5—N=N.C_6H_4O.CO.NH.C_6H_5 + 2H = C_6H_5.NH.NH.C_6H_4O.CO.NH.C_6H_5$$

Das Reductionsprodukt ist dieser Formel zufolge ein echter Hydrazokörper.

Ist das Carbanilidooxyazobenzol aber Chinonimidodiphenylharnstoff, so wird das Reductionsproduct eine phenolartige Constitution besitzen müssen, wie aus der folgenden Gleichung hervorgeht:



Nun zeigt aber das Carbanilidooxyhydrazobenzol zwar alle Eigenschaften eines Hydrazokörpers, durchaus aber nicht diejenigen eines Phenols. In wässerigen Alkalien ist es ganz unlöslich. Demnach kommt ihm die Formel

$$C_6H_5 . NH—NH - C_6H_4O . CO . NH . C_6H_5$$

zu, dem Carbanilidooxyazobenzol die Formel:

$$C_6H_5—N=N—C_6H_4O . CO . NH . C_6H_5$$

Für das Oxyazobenzol selbst bleibt dann nur die alte Formel

$$C_6H_5 . N=N . C_6H_4 . OH \quad \text{übrig.}$$

Die Formeln der mit Naphtylcyanat gewonnenen Derivate sind dann:

$$C_6H_5 . N=N . C_6H_4O . CO . NH . C_{10}H_7$$
$$\text{und} \quad C_6H_5 . NH . NH . C_6H_4O . CO . NH . C_{10}H_7.$$

Einwirkung von Phenylcyanat auf Carbanilidooxyhydrazobenzol.

Das Carbanilidooxyhydrazobenzol muss als Derivat des Hydrazobenzols vermöge seiner beiden Imidgruppen noch im Stande sein, mit weitern zwei Molekülen Phenylcyanat zu reagiren. Dieses trifft thatsächlich zu. Die Verbindung (1 Molekül) wurde mit Phenylcyanat (2 Molekülen) und etwas Benzol einige Stunden lang auf 150—160° erhitzt. Im Rohr fand sich nach dieser Zeit kein Cyanat mehr vor, hingegen ein weisser, in Benzol schwer löslicher Körper. Derselbe liess sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. So wurde er als weisses krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt

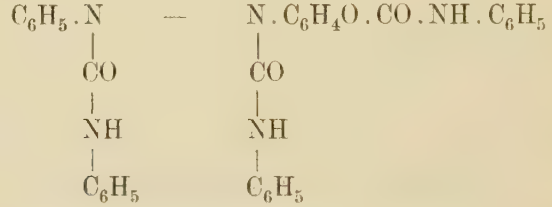
215—218° erhalten. Der Analyse zufolge war er durch Vereinigung von 2 Molekülen Phenylcyanat und 1 Molekül Carbanilidooxyhydrazobenzol entstanden. Er besass die Formel $C_{33}H_{27}N_5O_4$

I 0,1904 gr. gaben 0,4908 gr. Kohlensäure und 0,0876 gr. Wasser.

II 0,1166 gr. gaben 13,4 cc feuchten Stickstoff bei 16° und 720 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{33}H_{27}N_5O_4$
C	70,75	—	71,09
H	5,11	—	4,85
N	—	12,65	12,57

Ob dieser Körper wirklich das **Tricarbanilidooxyhydrazobenzol**



ist, muss dahingestellt bleiben. Wie weiter unten mitgetheilt werden wird, geht das Carbanilidooxyhydrazobenzol beim Erhitzen auf höhere Temperatur in ein Isomeres von unbekannter Constitution über. Es ist sehr möglich, dass der Körper $C_{33}H_{27}N_5O_4$ gar nicht mehr von der ursprünglichen Substanz, sondern von diesem Isomeren derivirt. Ein eigenthümliches Verhalten zeigte diese Verbindung beim Kochen mit alkoholischem Kali: sie löste sich mit dunkelgrüner Farbe auf; als die Lösung in Wasser gegossen wurde, schied sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisiren, durch Schmelzpunkt, Aussehen, Löslichkeitsverhältnisse und Analyse sich als Diphenylharnstoff erwies.

In der Flüssigkeit war Anilin enthalten, ferner in geringen Mengen ein phenolartiger Körper vom Schmelzpunkt 206—208° und eine amidophenolartige Substanz, die nicht näher untersucht wurden. Das Ergebniss der Spaltung gestattet keine Constitutionsformel aufzustellen, spricht aber doch sehr dagegen, dass hier ein einfaches Derivat des Carbanilidooxyhydrazobenzols vorliegt.

Isomeres des Carbanilidooxyhydrazobenzols.

Wird Carbanilidooxyhydrazobenzol im Rohr auf 150° erhitzt, so erleidet es eine merkwürdige Veränderung. An den Rohrwandungen hatte sich ein weisslicher Körper ausgeschieden, während die Flüssigkeit dunkelgelb gefärbt war. Aus der Benzollösung liess sich etwas Carbanilidooxyazobenzol isoliren, offenbar aus dem Hydrazokörper in Folge der höheren Temperatur entstanden. Der weisse Körper wurde zuerst mit Benzol, worin er fast unlöslich ist, ausgekocht und sodann aus Alkohol umkrystallisirt; so gereinigt, bildete er weisse, mikroskopische Nädelchen vom Schmelzpunkt 218–220°. Aus den Analysen ergab sich, dass diese Verbindung die Formel $C_{19}H_{17}N_3O_2$ besitzt, also mit dem Carbanilidooxyhydrazobenzol isomer ist.

I 0,1933 gr. gaben 0,5066 gr. Kohlensäure und 0,099 gr. Wasser.

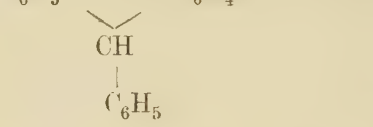
II 0,1452 gr. gaben 0,379 gr. Kohlensäure und 0,0724 gr. Wasser.

III 0,1028 gr. gaben 12,6 cc Stickstoff bei 20° und 717 mm Druck.

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	für $C_{19}H_{17}N_3O_2$
C	71,47	71,67	—	71,47 Proc.
H	5,69	5,54	—	5,33 „
N	—	—	13,20	13,17 „

Diese Analysen wurden mit Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführt.

Diese Verbindung bildet sich, wie es scheint, immer, wenn Carbanilidooxyhydrazobenzol mit irgend einer hochsiedenden Flüssigkeit erhitzt wird. So habe ich einen Versuch angestellt, um aus dem Hydrazokörper ein Hydrazoïn[1]) zu bekommen. Das Carbanilidooxyhydrazobenzol wurde zu dem Zwecke mit Bittermandelöl bis gegen 150° erhitzt. Es bildete sich aber nicht das zu erwartende Hydrazoïn



sondern der Hyrazokörper ging in sein hochschmelzbares Isomeres über, das durch die Analyse identificirt wurde.

0,1897 gr. gaben 0,4932 gr. Kohlensäure und 0,0908 gr. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3O_2$
C	70,90	71,47 Proc.
H	5,32	5,33 „

Ueber die Constitution des Isomeren lässt sich nichts sagen. Ich hatte den Körper durch Zinn und Salzsäure zu reduciren versucht, doch scheint dabei keine Einwirkung zu erfolgen. Eine Probe des Körpers wurde mit starker Salzsäure im Rohr

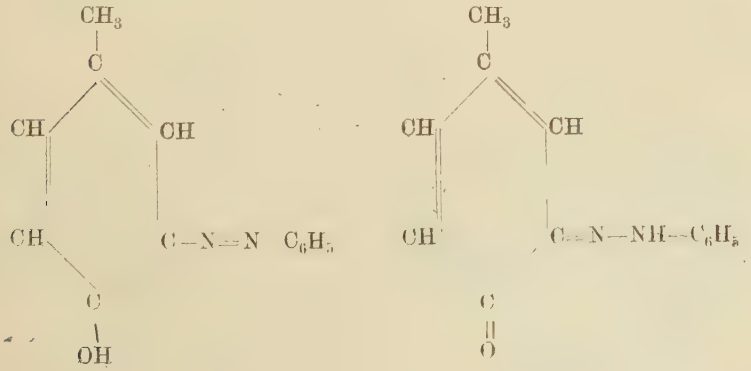
[1]) *Cornelius* und *Homolka*. Ber. XIX. 2259 b.

auf 150° erhitzt. Hierbei trat unter Entwickelung von Kohlensäure vollständige Auflösung ein; in der salzsauren Flüssigkeit war viel Anilin enthalten, sowie eine chlorhaltige Substanz, die zur Klasse der Amidophenole gehört. Zur nähern Untersuchung reichte die Menge nicht aus. Die Untersuchung der Isomeren wird von anderer Seite weiter fortgesetzt.

Versuche mit Orthooxyazokörpern.

Benzolazoparakresol.

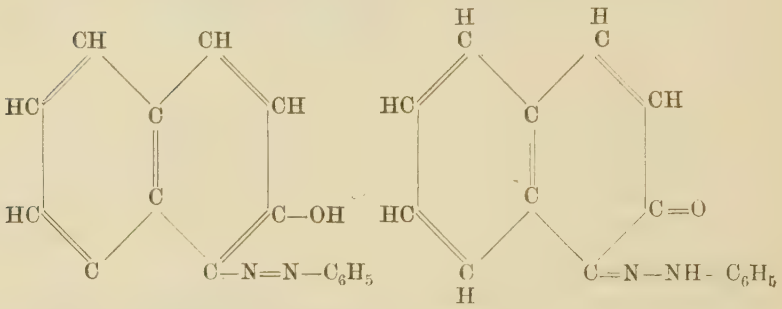
Nachdem es sich gezeigt hatte, dass das Oxyazobenzol, ein Repräsentant der Paraoxykörper, mit Phenylcyanat leicht reagirt, habe ich auch einige Orthooxyazokörper dieser Reaction unterworfen, um zu prüfen, ob auch sie wirkliche Phenole der Azoverbindungen sind oder aber Hydrazone von Orthochinonen. Als erstes Glied dieser Körperklasse wurde das Benzolazoparakresol untersucht. Dieser Verbindung muss eine von folgenden beiden Formeln zukommen:



Das Präparat bereitete ich mir nach der Vorschrift von *Nölting* und *Kohn*[1]) aus Parakresol und Diazobenzolchlorid. Der Körper wurde mit Phenylcyanat und Benzol ins Rohr eingeschlossen und successive bei 150, 180 und 200° erhitzt, ohne dass irgend eine Einwirkung erzielt worden wäre. Als die Temperatur auf 220° gesteigert wurde, trat Zersetzung unter Schwarzfärbung der Masse und Bildung von Diphenylharnstoff ein. Es war demnach nicht möglich, eine Carbanilidoverbindung des Benzolazoparakresols zu erhalten.

Benzolazo-β-Naphtol.

Dieser Oxyazokörper, dem eine der beiden Formeln:



zukommt, wurde aus β-Naphtol und Diazobenzolchlorid dargestellt. Als der Körper mit Phenylcyanat erhitzt wurde, verhielt er sich wie das Benzolazoparakresol: bei niedrigen Temperaturen trat keine Reaction ein, bei höheren trat Zersetzung unter Bildung von Diphenylharnstoff ein.

Aus beiden Versuchen scheint hervorzugehen, dass die Orthooxyazoverbindungen ein von den Paraderivaten verschiedenes Verhalten zeigen; während letztere mit Phenylcyanat reagiren, werden die Orthokörper davon nicht angegriffen.

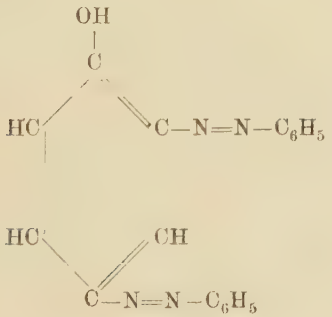
Man könnte verleitet sein, aus diesem verschiedenartigen Verhalten auf verschiedene Constitution der beiden Körper-

[1]) Ber. XVII, 351.

classen zu schliessen, indessen ist es immer gewagt, aus dem Nichteintreffen einer Reaction einen Schluss auf die Constitution einer Verbindung zu ziehen. Dann ist aber auch zu bedenken, dass die Orthooxyazokörper, auch wenn sie Hydrazone sind, mit Phenylcyanat reagiren sollten und zwar durch die Imidgruppe, die in ihnen enthalten ist. Dass diese Imidgruppe einen Angriffspunkt für Phenylcyanat sein kann, habe ich geprüft, indem ich auf Benzilidenphenylhydrazon $C_6H_5 . CH = N - NH . C_6H_5$ letzteres Reagens einwirken liess. Beim Erhitzen auf 150° trat wirklich eine Reaction ein; doch habe ich den Körper, der wenig verlockende Eigenschaften besass, nicht näher untersucht.

Phenylcyanat und Phenoldisazobenzol

Das Phenoldisazobenzol



kann gleichzeitig als Para- und Ortho-oxyazokörper betrachtet werden. Als Paraverbindung sollte es mit Phenylcyanat reagiren, als Orthoverbindung hingegen nicht. Als der Körper, der nach den Angaben von *Griess*[1]) dargestellt war, mit der

[1]) Ber. IX. 628.

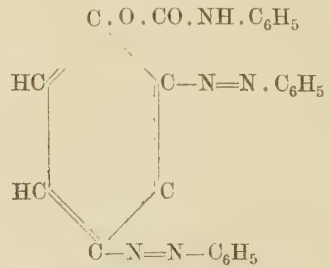
äquivalenten Menge Phenylcyanat und Benzol auf 170° erhitzt wurde, trat deutliche Einwirkung ein. Das Product wurde aus Benzol, worin es in der Wärme leicht löslich ist, umkrystallisirt und so in kleinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 133—135°, die in Alkohol und Aether leicht löslich waren, erhalten. Aus den Stickstoffbestimmungen, die mit Präparaten von zwei verschiedenen Darstellungen ausgeführt wurden, ergab sich, dass eine Addition von Phenoldisazobenzol und Phenylcyanat eingetreten war. Die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen wurden unterlassen, weil der Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff der erwartenden Carbanilidoverbindung und des Ausgangskörpers nahezu derselbe ist.

I 0,1000 gr. gaben 15,5 cc feuchten Stickstoff bei 21,5° und 722 mm Druck

II 0,118 gr. gaben 18,3 cc feuchten Stickstoff bei 22° und 721 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{25}H_{19}N_5O_2$
N	16,67	16,66	16,63 Proc.

Dieser neuen Verbindung muss nach Analogie des Carbanilidooxyazobenzols die Formel:



zugeschrieben werden. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure gab auch sie ein weisses Hydrazoproduct, das sich an der Luft schnell gelb färbte. Eine nähere Untersuchung dieses Körpers unterblieb.

Versuch mit Benzolazoaceton.

Im Anschluss an die Oxyazokörper habe ich das ihnen nahestehende Benzolazoaceton $C_6H_5 . NH—N=CH—CO . CH_3$ der Einwirkung von Phenylcyanat unterzogen.

Das hierzu angewandte Präparat wurde nach der Vorschrift von *Richter*[1]) aus Benzolazoacetessigester dargestellt. Mit Phenylcyanat reagirte es bei niedrigeren Temperaturen nicht und bei 150° trat vollständige Zersetzung unter lebhafter Gasentwicklung ein. Es war also nicht möglich, ein Carbanilidoproduct zu erhalten.

[1]) Ber. XVII, 1929.

II. Amidoazoverbindungen.

Wie die Oxyazoverbindungen, so sind auch die ihnen nahestehenden Amidoazokörper zu den tautomeren Verbindungen zu zählen. Während sie früher allgemein als Amidsubstitutionsproducte der Azokörper aufgefasst wurden, sind in neuerer Zeit Beobachtungen gemacht worden, welche es wenigstens für die Orthoamidoazoverbindungen zweifelhaft erscheinen lassen, ob sie wirklich das sind, was ihr Name andeutet, oder aber, ob sie von Chinonen deriviren. Für das Benzolazo-β-naphtylamin z. B., das nach seiner Bildungsweise entsprechend der Formel

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH_2 & (\beta)\\ N=N\,.\,C_6H_5 & (\alpha)\end{cases}$$

constituirt sein sollte, können auf Grund mancher seiner Reactionen auch folgende Formeln aufgestellt werden:

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH & (\beta)\\ N\,.\,NH\,.\,C_6H_5 & (\alpha)\end{cases} \qquad \text{und} \qquad C_{10}H_6\begin{cases}NH & (\beta)\\ N-NH\,.\,C_6H_5 & (\alpha)\end{cases}$$

Die beiden letzten Formeln drücken einen und denselben Gedanken aus; sie besagen, dass der Amidoazokörper vom β-Naphtochinon derivirt. Je nachdem man für dieses die Formel

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} =O \\ =O \end{matrix} \qquad \text{oder} \qquad C_{10}H_6 \begin{matrix} O \\ \diagup\diagdown \\ O \end{matrix}$$

zu Grund legt, gelangt man zu der einen oder andern Formel des Benzolazo-β-naphtylamins. Letzteres ist unter dieser Auffassung betrachtet das Phenylhydrazon eines β-Naphtochinonimids:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} =NH & (\beta) \\ =O & (\alpha) \end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_{10}H_6 \begin{matrix} NH & (\beta) \\ \diagup\diagdown & \\ O & (\alpha) \end{matrix}$$

Diese Beobachtungen, welche zur Aufstellung der neuen Formeln der Orthoamidoazokörper geführt haben, rühren zum allergrössten Theil von *Zincke* und seinen Schülern her. Zunächst wurde gefunden[1]), dass sich Orthoamidoazokörper im Gegensatz zu den Paraderivaten beim Erhitzen mit Säuren den Diazoamidoverbindungen ähnlich verhalten, indem sie unter Stickstoffentwicklung in ein Amin und ein Phenol zerfallen.

Eine äusserst interessante Entdeckung machte *Zincke*[2]) indem er fand, dass die Orthoamidoazoverbindungen bei der Oxydation zwei Wasserstoffatome verlieren und hierbei in die sogenannten Pseudoazimide[3]) übergehen. Um diese Reaction zu erklären, ist man genöthigt, anzunehmen, dass wenigstens während des Verlaufs derselben der Amidoazokörper als Chinonderivat functionirt, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} NH \\ \diagup \\ N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix} + O = H_2O + C_{10}H_6 \begin{matrix} N \\ \diagup\diagdown \\ N-N-C_6H_5 \end{matrix}$$

oder

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} NH \\ \diagup\diagdown \\ N-NH \cdot C_6H_5 \end{matrix} + O = H_2O + C_{10}H_6 \begin{matrix} N \\ \diagup\diagdown \\ N \end{matrix} N \cdot C_6H_5$$

[1]) *Lawson*, Ber. XVIII, 776.
[2]) Ber. XVIII, 3132.
[3]) *Zincke* und *Campbell*, Ann. 255, 339.

Haupsächlich auf Grund dieser Reaction stellte *Zincke* die Chinonformel der Orthoamidoazokörper auf. Er schlug gleichzeitig für dieselben den Namen Hydrazimide vor.

Gegen die alte Auffassung spricht auch das Verhalten der Diazoverbindungen der Orthoamidoazokörper[1]). Während dieselben bei manchen Reactionen ein normales Verhalten zeigen[2]), reagiren sie in andern Fällen total verschieden von den gewöhnlichen Diazokörpern. Namentlich ist ihr Verhalten bei der Reduction hervorzuheben. Bei der Einwirkung von Zinnchlorür geben sie nicht, wie man erwarten sollte, Hydrazine, sondern Diazohydrüre. Diese sind sehr beständige Körper, denen *Zinke* darum eine eigenthümliche Constitution zuschreibt, wie aus folgendem Beispiel ersichtlich ist. Das sog. β-Amidoazonaphtalin, dessen Formel bis dahin $C_{10}H_6 \begin{cases} NH_2 \\ N_2 . C_{10}H_7 \end{cases}$ geschrieben wurde, gibt bei der Reduction des Diazochlorids ein Hydrür, dessen Constitution nach *Zincke* die folgende ist:

$$C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} N-NH \\ | \quad\;\; | \\ N-N-C_{10}H_7 \end{array} \right.$$

Da der Körper nicht nur aus dem Diazochlorid entsteht, sondern in dasselbe auch zurückgeführt werden kann, so wird für letzeres die Formel

$$C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} N-NCl \\ \quad\;\; | \\ N-N-C_{10}H_7 \end{array} \right.$$

als möglich erwogen. Für das β-Amidoazonaphtalin folgt dann die Formel

$$C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} NH \\ | \\ N-NH . C_{10}H_7 \end{array} \right.$$

[1]) *Zincke* und *Lawson*, Ber. XIX, 1452, Ber. XX, 1176.
[2]) *Nietzki* und *Goll*, Ber. XIX, 1281.

So sehr auch *Znicke's* Arbeiten für die Chinonformel der Orthoamidoazokörper sprechen, so ist doch zu erwägen, dass alle die Reactionen, auf welche sich diese Auffassung stützt, nicht unter jenen Vorsichtsmassregeln ausgeführt sind, welche bei der Constitutionsbestimmung tautomerer Körper einzuhalten sind. Der umlagernde Einfluss von Wasser, Säuren etc. kann es bewirken, dass alle die oben angeführten Reactionen vor sich gehen können, wenn auch den Orthoamidokörpern die alten Constitutionsformeln zukommen.

Aus diesem Grunde hat mich Herr Prof. *Goldschmidt* veranlasst, Versuche anzustellen, ob sich nicht die Constitution der Amidoazokörper unter Bedingungen bestimmen lasse, bei denen die Möglichkeit von Umlagerungen thunlichst ausgeschlossen ist.

Die folgenden Untersuchungen sind in dieser Absicht ausgeführt.

Einwirkung von Phenylcyanat
auf
Amidoazokörper.

Dass Amidoazokörper mit Phenylcyanat reagiren, ist leicht vorauszusehen, reagirt ja doch das Amidoazobenzol nach den Versuchen von *Berju*[1]) leicht mit dem viel träger wirkenden Phenylsenföl. Ob die Amidokörper wirklich das sind, was ihr Namen ausdrückt, oder aber, ob sie Hydrazone von Chinonimiden sind: eine Einwirkung von Phenylcyanat ist in beiden Fällen zu erwarten. Wie die Producte unter Annahme der verschiedenen Formeln constituirt sind, soll durch die folgenden Gleichungen, welche die Einwirkung des Cyanats

[1]) Ber. XVII, 1400.

auf das Amidoazobenzol selbst behandeln, erläutert werden:

I Amidoazobenzol = $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\N=N-C_6H_5\end{cases}$

$$C_6H_4\begin{cases}-N=N-C_6H_5\\NH_2\end{cases}+CO.NC_6H_5=C_6H_4\begin{cases}N=N-C_6H_5\\NH\\|\\CO\\|\\NH-C_6H_5\end{cases}$$

II Amidoazobenzol = $C_6H_4\begin{cases}NH\\N-NH-C_6H_5\end{cases}$

Hier kann die Reaction nach zwei verschiedenen Richtungen verlaufen:

a) $C_6H_4\begin{cases}N-NH-C_6H_5\\NH\end{cases}+CO=N.C_6H_5=C_6H_4\begin{matrix}N.NH.C_6H_5\\N.CO.NH.C_6H_5\end{matrix}$

b) $C_6H_4\begin{cases}N.NH.C_6H_5\\NH\end{cases}+CO=N.C_6H_5=C_6H_4\begin{cases}N=N-C_6H_5\\NH\\|\\CO\\|\\NH\quad C_6H_5\end{cases}$

Es galt also, diese verschiedenen Möglichkeiten zu prüfen; um Aufschluss über die Constitution der Amidoazokörper zu erhalten, habe ich die Einwirkung von Phenylcyanat auf Amidoazobenzol, Amidoazotoluol und Benzalazo-β-Naphtalin geprüft.

I) Amidoazobenzol und Phenylcyanat.

Zu einer Auflösung von Amidoazobenzol (1 Mol.) in Benzol wurde Phenylcyanat (1 Mol.) hinzugegossen. Sofort

schied sich ein orangegelber Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. So gereinigt, bildete er goldgelbe, durchsichtige Blättchen. In heissem Alkohol löste sich der Körper ziemlich leicht, Benzol war er dagegen fast unlöslich. Nach der Analyse war er durch Addition gleicher Moleküle Amidoazobenzol und Phenylcyanat entstanden und besass demnach die Formel $C_{19}H_{16}N_4O$, er ist also ein **Carbanilidoamidoazobenzol.**

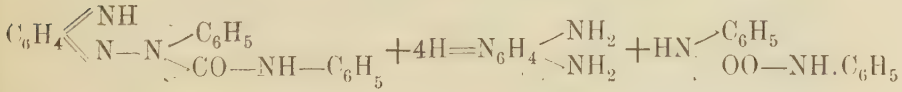
I 0,1962 gr. gaben 0,5169 gr. Kohlensäure und 0,0892 gr. Wasser.

II 0,1348 gr. gaben 22,1 cc feuchten Stickstoff bei 24° und 720 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{19}H_{16}N_4O$
C	71,85	—	72,15 Proc.
H	5,07	—	5,07 „
N	—	17,39	17,72 „

Von den drei möglichen Formeln für die neue Verbindung ist die Formel II b auszuschliessen. Als nämlich der Körper in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt wurde, entstand Anilin und eine weisse, krystallinische Substanz, die mit dem von *Lellmann* und *Würthner*[1]) beschriebenen Paraamidodiphenylharnstoff $NH_2.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_5$ identisch zu sein scheint.

Würde dem Körper die Formel II b) zukommen, so mussten die Reductionsproducte Paraphenylendiamin und Diphenylharnstoff sein, wie die folgende Gleichung erläutert:



Ist die Verbindung hingegen nach Formel I oder II a) constituirt, so sind die beiden Reductionsproducte zu erwar-

[1]) Annalen, 228, 223.

ten, die ich thatsächlich gefunden habe. Lege ich Formel I zu Grunde, so muss der Reductionsprocess folgendermassen vor sich gehen:

$$C_6H_4\begin{cases}NH.CO.NH.C_6H_5\\N{=}N-C_6H_5\end{cases}+4\,H=C_6H_4\begin{cases}NH.CO.NH.C_6H_5\\NH_2\end{cases}+H_2N.C_6H_5$$

Die Reduction der Einwirkungsproducte von Phenylcyanat auf Amidoazokörper habe ich, wie weiter unten gezeigt werden wird, bei dem Körper aus Benzolazo-β-Naphtylamin noch eingehender studirt; auch hierbei hat es sich bestätigt, dass das Phenylcyanat nicht an dem Phenylhydrazonrest eintritt, sondern an dem Stickstoff des β-Naphtylaminrestes.

Um zwischen den beiden noch möglichen Formeln zu unterscheiden, ging ich folgendermassen vor: Ich liess auf das Carbanilidoamidoazobenzol noch ein Molekül Phenylcyanat bei 150° einwirken. Wenn Formel I richtig ist, ist eine Reaction kaum zu erwarten; wenn hingegen das Amidoazobenzol ein Chinonderivat ist, das Carbanilidoproduct demnach nach Formel IIa) constituirt ist, so kann die Cyanatreaction noch einmal eintreten:

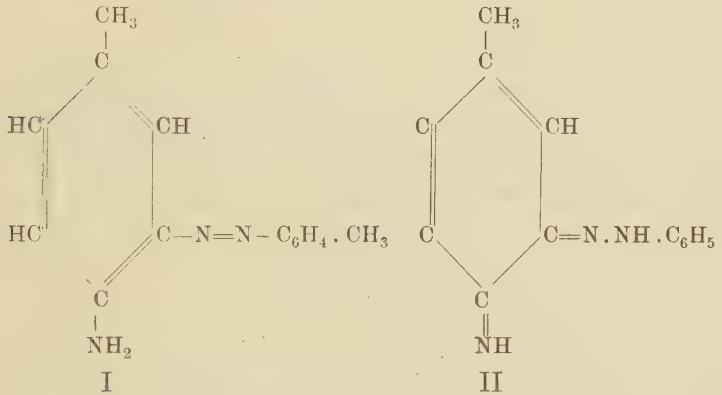
$$C_6H_4\begin{cases}N-.CO.NH.C_6H_5\\N.NH.C_6H_5\end{cases}+C_6H_5.NCO=C_6H_4\begin{cases}N.CO.NH.C_6H_5\\N-N\begin{cases}C_6H_5\\CO.NH.C_6H_5\end{cases}\end{cases}$$

Der Versuch ergab nun, dass eine weitere Einwirkung nicht erfolgt war. Es liegt daher kein Grund vor, das Amidoazobenzol anders, als amidirtes Azobenzol $C_6H_5-N_2-C_6H_4.NH_2$ aufzufassen, wofür auch die meisten Reactionen sprechen. Das Carbanilidoamidoazobenzol ist dann nichts anderes als **Benzolazodiphenylharnstoff**:

$$CO\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_4-N{=}N-C_6H_5.\end{cases}$$

2) o-Amidoazotoluol und Phenylcyanat.

Das Amidoazotoluol ist im Gegensatz zu Amidoazobenzol, welches der Parareihe angehört, ein Orthoamidoazokörper. Seine Constitution kann durch eine der beiden folgenden Formeln ausgedrückt werden:



Ich bereitete mir den Körper nach der Vorschrift von *Nölting* und *Witt*[1]), durch Umlagerung von Diazoamidotoluol mittelst p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin.

Die Einwirkung von Phenylcyanat auf die Benzollösung des Amidoazokörpers begann schon in der Kälte; durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade wurde sie vollendet. Aus der Benzollösung hatte sich ein braungelber Körper ausgeschieden, der aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. So gereinigt, bildete er drusenförmig angeordnete, goldgelbe, zugespitzte Nädelchen, welche bei 219° schmolzen, in heissem Alkohol ziemlich schwer, in Benzol fast gar nicht löslich waren. Der Körper war der Analogie zufolge **Carbanilidoamidoazotoluol.**

[1]) Ber. XVII, 77.

I 0,202 gr. gaben 0,5434 gr. Kohlensäure und 0,1132 gr. Wasser.

II 0,1075 gr. gaben 16 cc feuchten Stickstoff bei 18,5° und 722 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{21}H_{20}H_4O$
C	73,36	—	73,25 Proc.
H	6,22	—	5,81 „
N	—	16,27	16,27 „

Bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure gab der neue Körper Anilin und eine weisse, bei 195° schmelzende Substanz, die wahrscheinlich der noch nicht beschriebene Amidotolylphenylharnstoff

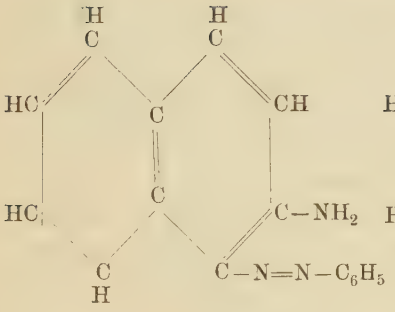
$$CO\begin{matrix}\diagup NH.C_7H_6NH_2\\ \diagdown NH.C_6H_5\end{matrix}$$

ist. Aus diesem Reductionsversuch geht jedenfalls hervor, dass das Carbanilidoproduct nur eine der beiden folgenden Formeln haben kann:

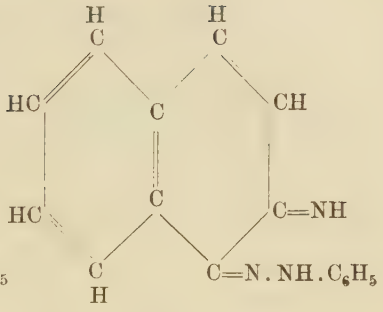
$$C_6H_5\begin{matrix}\diagup NH.CO.NH.C_6H_5\\ \diagdown N=N-C_7H_7\end{matrix} \qquad C_7H_6\begin{matrix}\diagup N.CO.NH.C_6H_5\\ \diagdown N.NH.C_7H_7\end{matrix}$$

3) Benzolazo-β-Naphtylamin und Phenylcyanat.

Das Benzolazo-β-Naphtylamin, für welches die beiden Formeln



I



II

in Betracht kommen, wurde nach der Vorschrift von *Bamberger* und *Schieffelin*[1]) dargestellt.

Die Einwirkung von Phenylcyanat verlief nicht so leicht, wie bei den beiden oben beschriebenen Amidoazokörpern. Es war vielmehr nöthig, äquivalente Mengen der beiden Körper mit Benzol im Rohr auf 125° zu erwärmen. So wurde eine orangerothe Krystallmasse erhalten, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Benzol gereinigt wurde. Die Verbindung stellt orangerothe, drusenförmig angeordnete Nädelchen dar, die bei 205° schmolzen. Die Analyse stimmte auf ein Additionsproduct $C_{23}H_{18}N_4O$.

0,12 gr. gaben 17,0 cc feuchten Stickstoff bei 20° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{18}N_4O$
N	15,33 Proc.	15,30 Proc.

Wird der Körper im Rohr auf höhere Temperatur (ca. 170°) erwärmt, so erleidet er vollständige Zersetzung, im Rohr ist Druck vorhanden, dunkle Schmieren haben sich gebildet, in denen die Anwesenheit von viel Anilin nachgewiesen wurde, und endlich hatte sich auch ein weisser fester Körper gebildet, der nach dem Umkrystallisiren Nadeln von Schmelzpunkt 235° bildete. Er war nichts anders als Diphenylharnstoff, wie aus seiner Analyse hervorging.

[1]) Ber. XXII, 1376.

I 0,1269 gr. gaben 0,341 gr. Kohlensäure und 0,0677 gr. Wasser.

II 0,0972 gr. gaben 11,8 cc feuchten Stickstoff bei 18° und 727 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{13}H_{12}N_2O$
C	73,28	—	73,29 Proc.
H	5,92	—	5,64 „
O	—	13,39	13,21 „

Als die Verbindung $C_{23}H_{18}N_4O$ in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure reduzirt wurde, entfärbte sich die Flüssigkeit rasch; beim Eingiessen in Wasser schied sich ein weisser Niederschlag aus, während sich in der Flüssigkeit Anilin nachweisen liess. Das weisse Reactionsproduct wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alhohol in weissen, verfilzten Nädelchen erhalten, welche bei 290° noch nicht schmolzen. Seiner Bildungsweise nach muss der Körper ein Phenylamidonaphtylharnstoff

$$CO\begin{cases}NH.C_{10}H_6.NH_2\\NH.C_6H_5\end{cases}$$

sein, wofür auch die Analyse sprach.

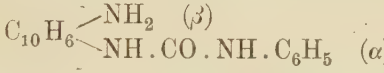
0,082 gr. gaben 11,2 cc feuchten Stickstoff bei 17° und 717 mm Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3O$
N 14,99	15,17 Proc.

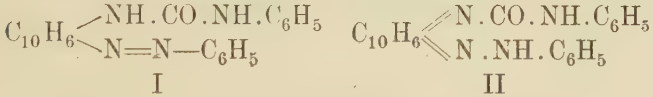
Seiner Bildungsweise nach muss dieser Harnstoff unbedingt die Formel

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH_2 \quad (\alpha)\\NH.CO.NH.C_6H_5 \quad (\beta)\end{cases}$$

zukommen. Ein Phenylamidonaphtylharnstoff ist schon von *Bamberger* und *Schieffelin*[1]) beschrieben worden; dieselben erhielten ihn durch Einwirkung von Phenylcyanat auf Orthonaphtylendiamin. Da derselbe nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol als körniges Krystallpulver erhalten wurde, so dürfte er mit dem von mir gefundenen Harnstoff kaum identisch sein; seine Constitution muss dann durch folgende Formel auszudrücken sein:



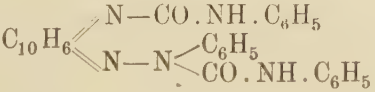
Das Resultat der Reduction spricht dafür, dass der Verbindung nur eine der beiden folgenden Formeln zuzuschreiben ist:



I II

Um eine Entscheidung zwischen beiden zu treffen, um also zu entscheiden, ob die Orthoamidoazokörper wirklich als solche aufzufassen oder aber als Chinonderivate zu betrachten sind, habe ich den folgenden Versuch angestellt:

Benzolazo-β-Naphtylamin wurde anstatt mit einem Molekül Phenylcyanat mit **zwei** Molekülen bei Gegenwart von etwas Benzol auf 150—160° erhitzt. Eine Einwirkung war nur zu erwarten, wenn der Körper nach Formel II constituirt ist. Dann sollte eine Verbindung



entstehen. Nach mehrstündigem Erhitzen fand sich in den

[1]) Ber. XXII, 1317.

Röhren eine reichliche, hellgelbe, krystallinische Masse nebst einer dunkel gefärbten Flüssigkeit vor. Druck war nur in geringem Masse wahrzunehmen. In der Flüssigkeit war Anilin nachzuweisen. Aus dem krystallinischen Product liessen sich durch fractionirte Krystallisation drei Körper isoliren. Der schwerlöslichste war eine in gelben Nädelchen krystallisirende Substanz; ferner war Diphenylharnstoff vorhanden, sowie die Verbindung $C_{23}H_{18}N_4O$, welche bei Einwirkung gleicher Moleküle Cyanat und Amidoazokörper entsteht.

Die gelbe Substanz wurde mehrmals aus Essigäther umkrystallisirt. So wurden goldgelbe, verfilzte Nädelchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 252° lag und die in Benzol äusserst schwerlöslich sind. In conc. Schwefelsäure löste sich die Substanz mit rother Farbe. Bei der Analyse, die mit Präparaten verschiedener Darstellungen vorgenommen wurde, zeigte es sich, dass die neue Verbindung nicht das erwartete Additionsproduct mit zwei Molekülen Phenylcyanat war, sondern dass ihr die weit einfachere Formel $C_{17}H_{11}N_3O$ zukommt.

I 0,1514 gr. gaben 0,4121 gr. Kohlensäure und 0,0566 gr. Wasser.

II 0,1148 gr. gaben0, 3135 gr. Kohlensäure und 0,0431 gr. Wasser.

III 0,1053 gr. gaben 14,5 cc feuchten Stickstoff bei 17° und 739 mm Druck.

IV 0,1133 gr. gaben 15,7 cc feuchten Stickstoff bei 15° und 727 mm Druck.

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_{17}H_{11}N_3O$
C	74,23	74,48	—	—	74,72 Proc.
H	4,15	4,17	—	—	4,02 „
N	—	—	15,52	15,50	15,38 „

Die neue Verbindung besitzt schwach basische Eigen-

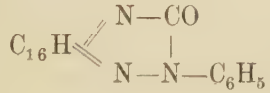
schaften. In conc. Salzsäure löst sie sich mit gelber Farbe; Ammoniak fällt sie wieder unverändert aus. Wird sie mit conc. Salzsäure unter Druck auf 160° erhitzt, so zerfällt sie vollständig; im Rohr ist starker Druck vorhanden. Aus der salzsauren Flüssigkeit lässt sich ein Phenol extrahiren, in der Salzsäure war eine feste Base gelöst. Anilin liess sich unter den Zersetzungsproducten **nicht** nachweisen.

Vergleicht man die Formel $C_{17}H_{11}N_3O$ mit derjenigen des Ausgangskörpers, des Benzolazo-β-Naphtylamins $C_{16}H_{13}N_3$, so sieht man, dass in letzterm 2 Wasserstoffatome durch die Elemente des Kohlenoxyds CO ersetzt sind. Man kann daher die neue Verbindung als Carbonylbenzolazo-β-naphtylamin bezeichnen.

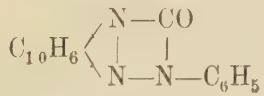
Wenn man die oben angegebene Formel I des Benzolazo-β-naphtylamins annimmt, so müsste die Constitutionsformel des neuen Körpers geschrieben werden:

$$C_{10}H_6\begin{cases}N{=}CO\\ N{=}N\,.\,C_6H_5\end{cases}$$

eine Formel, die äusserst unwahrscheinlich ist und den basischen Charakter des Körpers nicht zu erklären vermag. Nimmt man hingegen die Chinonformel für das Benzolazo-β-naphtylamin an, so kann man die Carbonylverbindung schreiben:



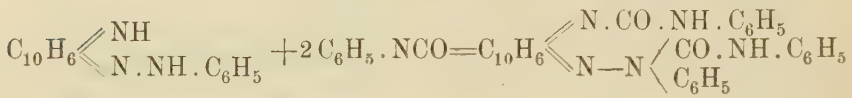
statt welcher Formel man auch das Schema



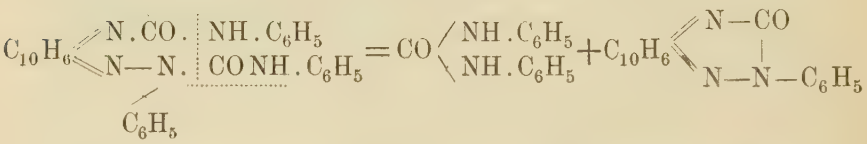
anwenden kann.

Man hat also einen ringförmigen Complex, wodurch der basische Charakter und die relative Beständigkeit gegen Säuren plausibel gemacht werden.

Die Entstehung der neuen Verbindung dürfte wohl so vor sich gehen, dass zunächst zwei Moleküle Phenylcyanat mit einem Molekül Benzolazo-β-naphtylamin reagiren:

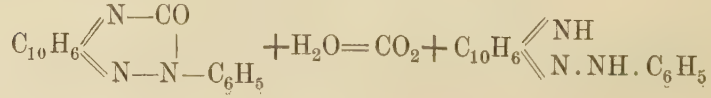


Aus der intermediär entstehenden Dicarbanilidoverbindung wird dann aus den beiden in Orthostellung befindlichen Gruppen $-CO-NH.C_6H_5$ Diphenylharnstoff abgespalten:



Diphenylharnstoff fand sich thatsächlich als Nebenproduct der Reaction. Uebrigens scheint für die Entstehung dieses Körpers bei der oben angegebenen Gleichung noch eine zweite Quelle vorhanden zu sein. Es bildet sich auch bei dieser Reaction Monocarbanilidokörper und dieser erleidet ja beim Erhitzen, wie oben mitgetheilt worden ist, eine Zersetzung, bei der auch Diphenylharnstoff auftritt.

Was die Spaltung der Carbonylverbindung mit Salzsäure anbelangt, so erklärt sie sich folgendermassen: Zunächst wird der Körper unter Wasseraufnahme in Kohlensäure und Benzolazo-β-naphtylamin zerfallen; letzteres erleidet dann unter dem Einfluss der Säure, wie schon lange bekannt ist, Spaltung in β-Naphtylamin, Phenol und Stickstoff. Folgende Gleichungen erklären den Vorgang:

1) 

2) $$C_{10}H_6 \begin{cases} NH \\ N.NH.C_6H_5 \end{cases} + H_2O = C_{10}H_7.NH_2 + N_2 + C_6H_5.OH.$$

Die Entstehung der Carbonylverbindung, welche beim Abschluss aller umlagernden Agentien vor sich gegangen ist, scheint doch dafür zu sprechen, dass das Benzolazo-β-naphtylamin als Chinonderivat aufzufassen ist. Dann musste man aber allgemein allen Orthoamidoazokörpern die Chinonformel zuertheilen. Das Benzolazo-β-naphtylamin hat man zu schreiben:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NH \\ N.NH.C_6H_5 \end{cases}$$

das Amidoazotoluol:

$$CH_3.C_6H_3 \begin{cases} NH \\ N.NH.C_6H_4.CH_3 \end{cases}$$

Im weitern werden Reactionen der Orthoamidoazokörper mitgetheilt, die ebenfalls die Chinonformel stützen.

Einwirkung von Benzaldehyd auf Orthoamidoazokörper.

Vor fünf Jahren hat *Berju*[1]) gefunden, dass das Amidoazobenzol, ähnlich wie das Anilin, mit Benzaldehyd unter Wasseraustritt reagirt, indem hierbei das Benzylidenanilin entsteht:

$$C_6H_5-N=N-C_6H_4.NH_2+C_6H_5.CHO=$$
$$H_2O+C_6H_5-N=N-C_6H_4-N=CH.C_6H_5$$

---

[1]) Ber. XVII, 1400.

Dieses Benzylidenanilin beschreibt er als einen in orangefarbigen, bei 128° schmelzenden Blättchen, krystallisirenden Körper, der beim Erhitzen mit Salzsäure wieder in seine Componenten, Amidoazobenzol und Benzaldehyd, gespalten wird.

Ich habe nun untersucht, wie sich Orthoamidoazokörper gegen Benzaldehyd verhalten. Ist diese Reaction auch keine von denen, bei denen eine Umlagerung vollständig ausgeschlossen ist, da ja das abgespaltene Wasser zu einer solchen Veranlassung geben kann, so ist sie doch immerhin eine sehr glatte. Untersucht wurde das Verhalten von *o*-Amidoazotoluol und Benzolazo-β-Naphtylamin.

1) *o*-Amidoazotoluol.

Amidoazotoluol wurde in überschüssiges Benzaldehyd eingetragen, wobei es sich löste, und die Mischung sich selbst überlassen. In kurzer Zeit begann Ausscheidung von Krystallen, und in einigen Stunden war die Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle wurden abgepresst und aus Weingeist umkrystallisirt. So wurden farblose, silberglänzende, drusenförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 220° erhalten. Die Analyse zeigte, dass sich gleiche Moleküle Amidoazotoluol und Benzaldehyd unter Austritt von Wasser condensirt hatten, dass also ein Körper $C_{21}H_{19}N_2$, das **Benzylidenamidoazotoluol** entstanden war.

0,1143 gr. gaben 14,0 cc feuchten Stickstoff bei 22° und 721 mm Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{19}N_3$
N=13,14	13,30 Proc.

Sehr auffällig war es, dass, während das Benzylidenamidoazobenzol orangegelb gefärbt ist, bei dieser Reaction ein farbloses Condensationsprodukt sich gebildet hatte; es schien mir daher zweifelhaft, ob dem Körper wirklich die Formel

$$C_7H_7N_2 . C_7H_6N{=}CHC_6H_5$$

zukommt.

Die Untersuchung des Condensationsproduktes aus Benzolazo-β-naphtylamin hat diesen Zweifel nur vermehrt.

2) Benzolazo-β-naphtylamin.

Dieser Orthoamidoazokörper reagirt mit Benzaldehyd viel schwieriger als das Amidoazotoluol. Um eine Condensation zu erzielen, musste ich ein mit Alkohol versetztes Gemenge gleicher Moleküle Benzolazonaphtylamin und Benzaldehyd unter Druck längere Zeit bei 140° erhitzen. In den Röhren war eine weisse krystallinische Masse vorhanden, die abgepresst und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die schneeweise krystallinische Masse besass den Schmelzpunkt 193°, und war in Benzol und Aether schwer löslich. Nach der Analyse war

Benzolazobenzyliden-β-naphtylamin $C_{23}H_{17}N_3$

entstanden.

I 0,1781 gr. gaben 0,535 gr. Kohlensäure und 0,0848 gr. Wasser.

II 0,1462 gr. gaben 17,0 cc feuchten Stickstoff bei 20° und 721 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{17}N_3$	
	I	II		
C	81,97	—	82,39	Proc.
H	5,28	—	5,07	„
N	—	12,59	12,54	„

Der Farblosigkeit des Condensationsproduktes wegen schien mir die Formel $C_6H_5 . N_2 . C_{10}H_6 . N{=}CH . C_6H_5$ wenig wahrscheinlich. Um auf die Richtigkeit zu prüfen, untersuchte ich das Verhalten gegenüber Salzsäure. Die Benzyl-

idenverbindungen primärer Amine sind gegen Säuren sehr empfindlich und werden schon durch verdünnte Säuren bei mässiger Temperatur in Bittermandelöl und Base gespalten. Auch das Benzylidenamidoazobenzol von *Berju* erleidet beim Erhitzen mit Salzsäure einen ähnlichen Zerfall. Als ich nun den Körper $C_{23}H_{17}N_3$ mit Salzsäure kochte, war von einer Regenerirung des Amidoazokörpers durchaus nichts zu merken. Ich schmolz daher die Substanz mit concentrirter Salzsäure in ein Rohr ein und erhitzte auf 150°. Nach dem Oeffnen der Röhre befand sich, wenn die Temperatur nicht zu hoch gestiegen war, in derselben kein Druck. Sie war mit einer krystallinischen Masse gefüllt, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. So wurde der Körper ganz weiss erhalten; sein Schmelzpunkt lag bei 220°. Die Substanz erwies sich als chlorhaltig. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{23}H_{18}ClN_3$.

I 0,1642 gr. gaben 0,444 gr. Kohlensäure und 0,0712 gr. Wasser.

II 0,1633 gr. gaben 17,2 cc feuchten Stickstoff bei 19° und 710 mm Druck.

III 0,2062 gr. gaben 0,0766 gr. Chlorsilber.

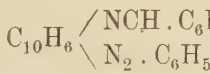
	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{23}H_{18}ClN_3$
C	73,74	—	—	74,36 Proc.
H	4,82	—	—	4,85 „
N	—	11,29	—	11,32 „
Cl	—	—	9,15	9,43 „

Die Analyse stimmte also auf das salzsaure Salz der Benzylidenverbindung $C_{22}H_{17}N_3$, HCl, und thatsächlich lag nichts anderes vor. Als der chlorhaltige Körper mit Ammoniak übergossen wurde, ging er momentan in eine bei 193° schmelzende, chlorfreie Substanz über, die durch den Schmelzpunkt und die Analyse als die ursprüngliche Benzylidenverbindung erkannt wurde.

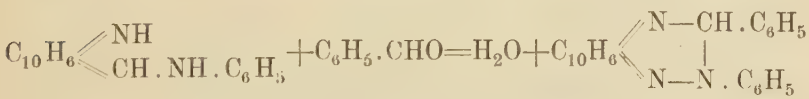
0,104 gr. gaben 11,7 cc feuchten Stickstoff bei 16° und 733 mm Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{17}N_3$
N 12,61	12,54 Proc.

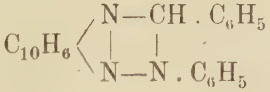
Aus diesem Verhalten folgt zweierlei: Erstens ist das Condensationsprodukt $C_{23}H_{17}N_3$ ein Körper von ausgesprochen basischen Eigenschaften, da er mit concentrirter Salzsäure ein Salz liefert, das sich unverändert aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Zum Zweiten ist das Condensationsprodukt eine äusserst beständige Verbindung, da es bis 150° mit Salzsäure erhitzt werden kann, ohne Benzaldehyd abzuspalten. Keine dieser Eigenschaften steht in Uebereinstimmung mit der Formel



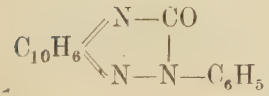
Man wird vielmehr anzunehmen haben, dass der Amidoazokörper nach der Chinonformel reagirt und dass der Austritt des Benzaldehydrestes eine Ringschliessung zur Folge hat:



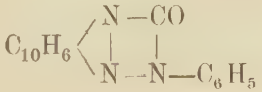
Der Benzylidenkörper kann natürlich auch formulirt werden:



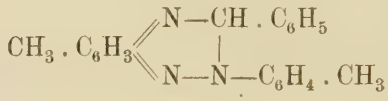
Dieses Benzylidenprodukt steht in naher Beziehung zu der weiter oben beschriebenen Carbonylverbindung



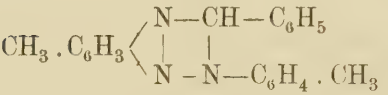
oder



In beiden Körpern ist ein sechsgliedriger Ring, der drei Stickstoffatome enthält, anzunehmen. Das oben beschriebene Benzylidenamidoazotoluol muss eine ähnliche Constitution besitzen. Seine Formel ist demnach zu schreiben:



oder



Wenn die Reaction mit Benzaldehyd auch keine absolut unanfechtbare ist, so hat sie doch ein total verschiedenes Verhalten der Orthoamidoazokörper gegenüber den Paraderivaten gezeigt. Die Wahrscheinlichkeit der verschiedenartigen Constitution der beiden Körperklassen ist durch sie nur vergrössert worden.

Versuche zur Condensation von Amidoazokörpern mit Carbodümiden.

Bei der Constitutionsbestimmung der Amidoazokörper handelte es sich wesentlich darum, zu entscheiden, ob in ihnen eine Amid- oder eine Imidgruppe vorhanden ist. Da man hier mit tautomeren Körpern zu thun hat, so muss man die Entscheidung durch Reactionen herbeiführen, bei denen umlagernde Agentien so weit wie möglich ausgeschlossen sind. Herr Professor *Goldschmidt* hat mich veranlasst, zu untersuchen, ob sich diese Entscheidung nicht vielleicht vermittelst des Carbodiphenylimids treffen lasse.

Das Carbodidiphenylimid

$$C\begin{matrix}\diagup N\,.\,C_6H_5\\ \diagdown N\,.\,C_6H_5\end{matrix}$$

besitzt bekanntlich die Eigenschaft, dass es sich mit primären Aminen leicht additionell zu Guanidinen vereinigt; so gibt es z. B. mit Anilin Triphenylguanidin nach folgender Gleichung:

$$C\begin{matrix}\diagup N\,.\,C_6H_5\\ \diagdown N\,.\,C_6H_5\end{matrix} + C_6H_5\,.\,NH2 = C\begin{matrix}\diagup NH\,.\,C_6H_5\\ = N\,.\,C_6H_5\\ \diagdown NH\,.\,C_6H_5\end{matrix}$$

Mit Imidoverbindungen vermag es, so weit man jetzt weiss, nicht zu reagiren.

Es schien nicht unmöglich, dass sich auch das Amidoazobenzol mit dem Carbodiimid zu einem Benzolazotriphenylguanidin vereinigen könne, wenn es wirklich ein Amidokörper ist.

$$C\begin{matrix}\diagup N\,.\,C_6H_5\\ \diagdown N\,.\,C_6H_5\end{matrix} + H_2N\,.\,C_6H_4\,.\,N_2\,.\,C_6H_5 = C\begin{matrix}\diagup NH\,.\,C_6H_5\\ = N\,.\,C_6H_4\,.\,N_2\,.\,C_6H_5\\ \diagdown NH\,.\,C_6H_5\end{matrix}.$$

Ich habe daher gleiche Moleküle Amidoazobenzol und Carbodiphenylimid auf einander einwirken lassen. Die beiden Körper wurden am Rückflusskühler in Benzollösung gekocht, ferner im Rohr auf 150° erhitzt, endlich direct miteinander verschmolzen. Stets resultirte eine glasartige, rothbraun gefärbte Masse, die keine Anlage zur Krystallisation zeigte und wohl nichts anderes war als ein Gemenge der beiden Körper. Einen ähnlichen Misserfolg hatte ich, als ich an Stelle des Amidoazobenzols andere Amidoazokörper anwandte. Ich versuchte sodann das Carbodiphenylimid durch Carboditolylimid zu ersetzen, da vielleicht die Tolylverbindungen eher zum Krystallisiren zu bringen waren. Dieses Carbodiimid be-

reitete ich mir aus Paraditolylthioharnstoff $CS(NH.C_6H_4.CH_3)_2$ durch Kochen der Benzollösung mit Quecksilberoxyd. Indessen erhielt ich auch mit dieser Verbindung keine Substanz, die ich mit Sicherheit hätte als einheitliche chemische Verbindung ansprechen können.

Endlich versuchte ich die Einwirkung von Amidoazokörpern auf Cyananilid $C_6H_5.NCNH$, das ich mir nach der Vorschrift von *Berger*[1]) aus Monophenylthioharnstoff $C_6H_5.NH.CS.NH_2$ bereitet hatte. Auch hier kam ich nicht zu dem erwünschten Erfolg.

Diese Methode erwies sich also für die Constitutionsbestimmung der Amidoazokörper nicht anwendbar.

[1]) Monatshefte V, 219.

Zusammenfassung.

1) Oxyazobenzol vereinigt sich mit Phenylcyanat additionell zu Carbanilidooxyazobenzol $C_{19}H_{15}N_3O_2$; ähnlich reagirt es auch mit α-Naphtylcyanat.

2) Hydrazobenzol gibt mit Phenylcyanat das Dicarbanilidohydrazobenzol

$$\begin{array}{l} C_6H_5-N-CO\,.\,NH\,.\,C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5-N-CO\,.\,NH\,.\,C_6H_5 \end{array}$$

3) Carbanilidooxyazobenzol geht bei vorsichtiger Reduction in das Carbanilidooxyhydrazobenzol $C_{19}H_{17}N_3O_2$ über.

4) Das Carbanilidooxyhydrazobenzol besitzt nach seinem chemischen Verhalten die Formel

$$C_6H_5-NH-NH-C_6H_4O\,.\,CO\,.\,NH\,.\,C_6H_5$$

Demnach folgt für das Carbanilidooxyazobenzol die Formel

$$C_6H_5-N=N-C_6H_4O\,.\,CO\,.\,NH\,.\,C_6H_5,$$

für das Oxyazobenzol selbst die gewöhnliche Formel

$$C_6H_5-N=N-C_6H_4\,.\,OH.$$

5) Carbanilidooxyhydrazobenzol reagirt mit zwei Molekülen Phenylcyanat unter Bildung des Tricarbanilidooxyhydrazobenzols:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-N-N-C_6H_4O\,.\,CO\,.\,NH\,.\,C_6H_5 \\ \quad\quad | \quad | \\ \quad\quad CO \quad CO \\ \quad\quad | \quad | \\ C_6H_5\,.\,NH \quad NH\,.\,C_6H_5 \end{array}$$

6) Carbanilidooxyhydrazobenzol geht beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in ein Isomeres, von unaufgeklärter Constitution über.

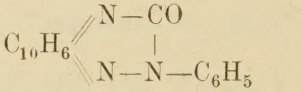
7) Orthooxyazokörper reagiren nicht mit Phenylcyanat; ebenso verhält sich das Benzoazoaceton.

8) Phenoldisazobenzol gibt mit Phenylcyanat ein Reactionsprodukt der Formel

$$(C_6H_5N_2)_2 . C_6H_3O . CO . NH . C_6H_5.$$

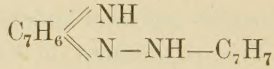
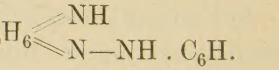
9) Amidoazokörper der Para- und Orthoreihe vereinigen sich additionell mit einem Molekül Phenylcyanat. Untersucht wurden Amidoazobenzol, *o*-Amidoazotoluol und Amidoazo-β-naphtylamin.

10) Benzolazo-β-naphtylamin reagirt beim Erhitzen mit zwei Molekülen Phenylcyanat unter Bildung des Carbonylbenzol-β-naphtylamins



Dies spricht dafür, dass die Orthoamidoazokörper Abkömmlinge von Orthochinonen sind. Für die Paraamidoazokörper liegen keine Gründe vor, sie nicht in der bisherigen Weise zu formuliren.

11) Orthoamidoazokörper condensiren sich mit Benzaldehyd zu farblosen basischen Verbindungen, in welchen der Benzylidenrest sehr fest gebunden ist. Dies spricht ebenfalls für die Chinonformel dieser Körper. Amidoazotoluol und Benzolazo-β-naphtylamin wären dann zu formuliren:



und